



# 特 許 願

(2,000円)



昭和46年 8 月 6 日

特許庁長官 井 土 武 人 殿

## 1. 発 明 の 名 称

α-アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法

## 2. 発 明 者

住 所 千葉県市川市有歌会東三丁目2番地

氏 名 水 野 健 一 (他3名)

## 3. 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社

代 表 者

## 4. 代 理 人 T / 0 0

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社内

氏 名 (9059) 弁護士 山 口 幸 三

電話 東京 3-80-3019



## 明 細 書

### 1. 発明の名称

α-アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造

### (5) 方法。

### 2. 特許請求の範囲

α-アルキルスチレン類を、固体酸または陽イオン交換樹脂触媒存在下、反応せしめてα-アルキルスチレン類の不飽和二量体を製造する方法において、反応系に水、二価アルコールまたは多価アルコールよりなる群から選ばれた化合物を存在させることを特徴とするα-アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はα-アルキルスチレン類の二量化もしくは共二量化せしめてα-アルキルスチレン類の不飽和二量体を製造する方法に関する。

α-アルキルスチレン類を二量化または共二量化せしめると、1種の飽和二量体、例えばα-メチルスチレンの二量化の場合には、1,1,3-トリメチ

## ①9 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 48-44240

④3公開日 昭48.(1973) 6.26

②1特願昭 46-58968

②2出願日 昭46.(1971) 8.6

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7057 44  
6512 41  
6939 41  
6675 41

16 DZ  
13(9)G/11.1  
13(9)G4  
13(9)F/11

ル-3-フエニルインダン及び2種の不飽和二量体、例えばα-メチルスチレンの二量化の場合には、2,4-ジフエニル-4-メチル-1-ペンテン及び2,4-ジフエニル-4-メチル-3-ペンテンが生成することが知られている。

本発明はα-アルキルスチレン類を二量化または共二量化させ、不飽和二量体を選択的に収率よく製造する方法を提供するにある。

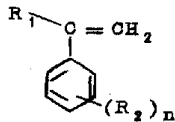
従来、α-アルキルスチレン類を二量化させ不飽和二量体を選択的に製造する方法として特公昭41-6335号に芳香族もしくは脂肪族化合物のスルホン酸または固体酸を触媒とし、40〜120℃の温度で二量化させる方法が提案されている。

しかしながら、この方法においてはα-アルキルスチレン類に対する触媒の量が多く、またα-アルキルスチレン類の転換率が低い等の欠点を有する。

本発明は上記欠点を解決し、工業的に優れた方法を開発したものである。

本発明は $\alpha$ -アルキルスチレン類を固体酸または陽イオン交換樹脂触媒存在下反応せしめて $\alpha$ -アルキルスチレン類の不飽和二量体を製造する方法において、反応系に水、二価アルコールまたは多価アルコールよりなる群から選ばれた化合物を存在させることを特徴とする $\alpha$ -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法である。

本発明において用いる $\alpha$ -アルキルスチレン類は、式



式中Rはメチル基、エチル基、プロピル基の如き低級アルキル基を、 $R_2$ は水素または炭素数1ないし4有する低級アルキル基を示し、nは1ないし5である。

で表わされるものであればいずれでもよいが、工業的には $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -または $p$ -メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -または $p$ -エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -または $p$ -イソブ

ロビル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $m$ -または $p$ -メチル- $\alpha$ -エチルスチレン、 $m$ -または $p$ -イソブチル- $\alpha$ -エチルスチレンが有利に使用することができる。特に $\alpha$ -メチルスチレンが、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $m$ -または $p$ -メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -または $p$ -イソブチル- $\alpha$ -メチルスチレンが使用に適している。本発明方法においては1種類の $\alpha$ -アルキルスチレン類を二量化してもよいし、また2種以上の $\alpha$ -アルキルスチレン類を用い共二量化させることもできる。

陽イオン交換樹脂または固相酸である。本発明方法において使用される触媒は陽イオン交換樹脂はスルホン基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であり、固体酸としては酸性白土、活性白土、シリカ・アルミナ、モンモリロナイト型の粘土、シリカゲルなど工業的に有利に使用できる。触媒の使用量は特に限定されるものではないが、通常 $\alpha$ -アルキルスチレン類に対して1~100重量%、好ましくは2~30重量%使用される。

本発明方法において、反応系に存在させる化合

物は水、二価アルコール、多価アルコール、またはこれらの混合物である。二価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコールなどであり、多価アルコールとしてはグリセリン、ペンタエリトリット、などであり、工業的には水、エチレングリコール、グリセリンが好適である。

これら化合物の使用量は化合物の種類によつて異なるものであり、正確に限定することができないが、使用する触媒を基準にして決定するのが有利である。通常使用する触媒に対し、10ないし500重量%、好ましくは30ないし300重量%である。

本発明の反応温度は通常50ないし200℃、好ましくは80ないし150℃であり、比較的高い温度で実施した方が反応速度の点から有利である。反応圧力は常圧もしくは加圧条件下実施される。

本発明の実施は特に溶媒を使用する必要はない

が、炭化水素溶媒のごとき無極性溶媒を使用することができる。

本発明方法により $\alpha$ -アルキルスチレン類の不飽和二量体は高選択率、高収率で製造できる。特に120℃以上の高温においては $\alpha$ -アルキルスチレン類の反応速度が向上するが、固体酸単独では不飽和二量体の収率が低下し、飽和二量体の生成が多くなるため、従来この温度範囲での不飽和二量体の合成は実施できなかつた。本発明方法においては120℃以上の高温においても収率よく不飽和二量体が生成できる。

本発明により得られた二量化生成物より不飽和二量体の回収はまず二量化生成物を通過し触媒を除去した後減圧蒸留をおこなうことによつて高純度の不飽和二量体を得ることができる。

以下実施例により本発明を更に説明する。

#### 実施例1

攪拌機、凝縮器、を備えたガラスフラスコに酸性白土触媒（商品名；ニツカナイト8-20

/ 字削除

/ 字加入

/ 字削除

18 字加入

- 0) 3.5g、エチレングリコール3.5g及びα-メチルスチレン6/8を供給し、135℃に加熱し、1時間半反応させた。反応終了後戸過により触媒を除き、ついでガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果未反応α-メチルスチレンは12重量%、不飽和二量体86重量%（このうち24-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが8/重量%、24-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンが5重量%である。）重沸点物2重量%であった。

## 比較例1

- 実施例1の方法において、エチレングリコールを添加せずに全く同様に実施したところ、飽和二量体である1,1,3-トリエチル-3-フェニルインダンが98重量%、高沸点物が2重量%からなる生成物を得た。本発明の目的であるα-メチルスチレンの不飽和二量体は得られなかった。

## 実施例2～5

## 実施例6

- 実施例1と同一の反応器を用いて、酸性白土6gエチレングリコール6g及びメタ-及びパラ-メチル-α-メチルスチレンの混合物（メタ体62重量%、パラ体37重量%、その他少量のオルト体からなる混合物）100gを供給し、140℃に加熱して2時間反応させた。反応生成物を実施例1と同様に処理し、生成物を分析した。その結果未反応メタ-及びパラ-メチル-α-メチルスチレン混合物16重量%、飽和二量体0%、不飽和二量体82重量%、高沸点物2重量%からなる生成物を得た。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

表1記載の触媒及び添加化合物を使用し、実施例1と同様にα-メチルスチレンを二量化させた。

その結果を表1に示した。

表 1

実施例	触 媒 (g)	添 加 化合物 (g)	生 成 物 (重量%)				
			α-メチル スチレン	不飽和二量体		飽 和 二量体	高沸 点物
				注1) ペンテ ン-1	注2) ペンテ ン-2		
2	酸性白土 3.5	水 7.0	20	70	5	3	2
3	酸性白土 3.5	グリセリン 4.2	15	75	7	0	3
4	活性白土 2.4	エチレング リコール 4.7	13	78	7	0	2
5	アンバーリ スト-15 3.0	エチレング リコール 4.2	16	72	10	0	2

注1) ペンテン-1は24-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを示す。

注2) ペンテン-2は24-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンを示す。

## 5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通  
(2) ~~図面~~ 委任状 1 通  
(3) 願書副本 1 通  
(4) ( ) 通

## 6. 前記以外の発明者

イテラ エウロペイシ  
千葉県市原市有歌合 西二丁目3番地

ミ キ ヒサ ヤ  
三 木 久 也

イテラ エウロペイシ  
千葉県市原市有歌合 東三丁目3番地

オオ タ ユ イ  
太 田 誠 一

イテラ エウロペイシ  
千葉県市原市有歌合 東三丁目3番地

ハシ イ ヒロシ  
堀 井 寛

## 手 続 補 正 書

(自 発)

昭和48年2月 / 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

## 1. 事件の表示

特願昭46-58968号

## 2. 発明の名称

 $\alpha$ -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法

## 3. 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

## 4. 代 理 人

東京都千代田区横が関三丁目1番5号

三井石油化学工業株式会社 内

(7049) 山 口 和

電話 東京580-2019

## 5. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第3行目の「ジエチレングリコール、」の

後「トリエチレングリコール」を追加する。

- (2) 明細書第5頁第7行ないし第8行目における「工業的には水、エチレングリコール、グリセリンが好適である。」なる記載を「工業的には水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンが好適である。」に訂正する。

- (3) 明細書第7頁末行の「実施例2~5」とあるを「実施例2~7」に訂正する。

- (4) 明細書第8頁の表1を削除し、次表を挿入する。

表 1

実施例	触 媒 (g)	添加化合物 (g)	生 成 物 (重量%)				
			$\alpha$ -ア ルキ ルスチ レン	不飽和二量体		飽 和 二量体	高 沸 点 物
				注1) ペンテン -1	注2) ペンテン -2		
2	酸性白土 3.5	水 20	20	70	5	3	2
3	酸性白土 3.5	グリセリン 4.2	1.5	7.5	7	0	3
4	活性白土 2.4	エチレングリコール 4.7	1.3	7.8	7	0	2
5	アンバーリスト 15 3.0	エチレングリコール 4.2	1.6	7.2	10	0	2
6	活性白土 3.5	ジエチレングリコール 6.2	2.1	7.1	5	0	3
7	活性白土 3.5	トリエチレングリコール 6.2	2.6	6.8	3	0	3

注1) ペンテン-1は2,4-ジフェニル-4-メチル  
-1-ペンテンを示す。注2) ペンテン-2は2,4-ジフェニル-4-メチル  
-2-ペンテンを示す。 」

- (5) 明細書第9頁の「実施例4」を「実施例8」に訂正する。

以 上

**DERWENT-ACC-NO:** 1973-55307U**DERWENT-WEEK:** 197439*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Alpha alkylstyrenes unsatd dimers  
prepn in increased yield**PATENT-ASSIGNEE:** MITSUI PETROCHEMICAL INDS[MITC]**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 48044240 A	September 3, 1974	JA
JP 74032845 B		JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 48044240A	N/A	1971JP-058968	August 6, 1971

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C07C2/08 20060101
CIPS	B01J21/00 20060101
CIPS	B01J31/00 20060101
CIPS	C07B61/00 20060101
CIPS	C07C1/00 20060101
CIPS	C07C15/12 20060101

CIPS C07C15/50 20060101  
CIPS C07C67/00 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 48044240 A

**BASIC-ABSTRACT:**

In prepn of title dimers from alpha-alkylstyrenes in the presence of catalytic solid acids or cation exchange resins, H<sub>2</sub>O, dihydric or polyhydric alcohols are added to the reaction system to improve the yield of the unsatd. dimers. In an example heating acid clay (3.5) (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (3.5) and alpha-methystyrene (I) (61g) for 1.5 hr. at 135 degrees gave 86 wt % unsatd. dimers (contg. 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene (81) and 2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentene (5 wt %) 12 wt % unreacted (I), and 2 wt % others. H<sub>2</sub>O or glycerin may also be used in place of (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>.

**TITLE-TERMS:** ALPHA UNSATURATED DIMER PREPARATION  
INCREASE YIELD

**DERWENT-CLASS:** A13 E14

**CPI-CODES:** A04-C; A10-B08; A12-M; E10-J02B;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code G100 H7 H721  
M121 M135 M280 M315 M316 M321  
M333 M334 M342 M414 M510 M520  
M532 M540 M610 M720 N010 N151  
N152 N310

Chemical Indexing M3 \*02\*  
Fragmentation Code G000 G001 G010  
G011 G012 G013 G014 G015 G016  
G017 G018 G019 G100 H7 H721 M121  
M135 M280 M315 M316 M321 M333  
M334 M342 M414 M510 M520 M532  
M540 M610 M720 N010 N151 N152  
N310

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Multipunch Codes:** 02- 039 055 058 293 311 44& 642  
680 689 691